#### This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

#### BEST AVAILABLE IMAGES

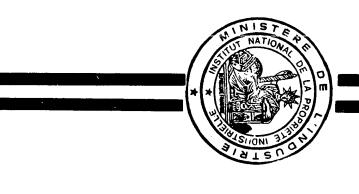
Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



# RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

## MINISTERE DE L'INDUSTRIE

# INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# COPIE OFFICIELLE

TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ENREGISTRÉE A L'INSTITUT NATIONAL DE LA DOCUMENT CI-ANNEXÉ EST LA COPIE CERTIFIÉE CONFORME, D'UNE DEMANDE

ÉTABLIE A PARIS, LE 9 Â0UT 1979

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

멅

ᇤ

Pour le Chef de Service, Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle,

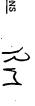
Paur le Chef de Division,

# JITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE - 26 bis, rue de Léningrad. 75800 PARIS CEDEX 08

	SIGNATURE après ENREGISTHEMENT	SIGNATURE DU PRÉPOSÉ A LA RÉCEPTION	SIGNATURE DU	DEMANDEUR OU NDATAIRE	SIGMATURE DU DEMANDEUR OU DE SON MANDATAIRE
	7¢ No	Se No		29 No	DDITIONS ANTERIEURES
	26 Via	76 A/O			Harberte continual d'adiblin
<i>~</i> .		RATTACHEMENT DU CERTIFICAT D'ADDITION	RATTACHEMENT	ur i se	itue da tito pain gol augud se
					(en Chilires arabes)
	CONVENTIONNELLES dans le cas de dépots antérieurs à l'étranger (Los mentionner dans l'ordre chronologique). Indiquer successivement pour chaque demande : sa nature, son pays d'origine, son numéro et le nom du demandeur d'origine	ENDICATION DE PROPRIÈTÉS CONVENTIONNELLES dans la cas de dépots antérieurs à l'étranger (Les menitonner dans l'ordre chronologique) JATE DE DEPOT Indiquer successivement pour chaque demande : sa nature, son pays d'origine, son numéro et le nom du demande	INELLES dans le cas de dél ssivement pour chaque derr	OPRIÈTÉS CONVENTION	DATE DE DÉPOT
	* non	* non	* oui	trielle.	
ALS THE	s l'établis.  LE DEMANDEUR requiort le paiement échelonné de la taxe d'avis documentaire.	IRE b) de différer pendant 2 ans l'établis- édi- us-	LE DEMANDEUR ou son MANDATAIRE requiert: a) l'ajournement à 18 mois de la déli- vrance du titre de propriété indus-	ANDATAIRE LE DEMA la demande requiert : lior's permet vrance	
	DELSOHN	Jean Claude MENDELSOHN	: Jean Yves CHENARD et	1 1	
	ERFECTIONNEMENT A LA STABILISATION DE RESINES HALOGENO-VINYLIQUES.	ION DE RESINES H	PERFECTIONNEMENT A LA STABILISATION DE	NNEMENT A L	PERFECTION
	PATOLINAMOL			RBEVOIE	92400 COURBEVOIE
	-				française
	D)Société_anonyme_	AQUITAINE (PRODUCTION)	1	NATIONALE, ELF	SOCIETE N
	DEMANDER (S) : en A. Nom et prénons tratégar le nom des personnes phréquest ou demandation socials laterans : Chambre des Maiers et 1ºº d'inscription) : en B. Mationatif : en C. Addresse complète : en C. pour les personnes moutées, torns pridiques.	A. Nom et prénoms (souligner le nom des perso on) : en B. Nationalité ; en C. Adresse complète : e	DEMANDEUR (S) : en / Métiers et N° d'inscription	. 231	nce 3629 B.
(22)				178 14 01	TE, HELTSÉ EL 23 MUT 78
			<b>3</b>	** 78 24863	O'ENREGISTREMENT NATIONAL THE
ene suite ene suite	CHES.	5 Avenue Foch 92380 GARCHES	Ĭ I	BREYET_D'INVENTION	BREVE
	NOM et ADRESSE de la personne é qui la correspondance doit êtire adressée Armand KOHN		MANDE DE: Indiquer s'il s'agit d'un brevet d'invention (préciser dans ce s s'û est relaif à un médicement), d'un certificat d'utilité, d'un N <sup>ème</sup> certi-at d'addition, ou d'une N <sup>ème</sup> division à la demande initiale N°:	s'il s'agit d'un brevet c édicament), d'un certific Nime division à la deman	MANDE DE : Indiquer s s'il est relatif à un mè et d'addition, ou d'une N
	* Oui * Oui	* oui	s cases rouges sont tése vées à l'Administration. Si une case ne suffit pas ur porter toutes les indications nécessaires, utiliser une liasse supplémentaire,	se vées à l'Administration de l'Administration de l'Administrations nécessaires, utilis	s cases rouges sont rés ur porter toutes les indic
Brance Fielder av	Cette personne est-elle le Le nom du mandataire mandataire ?	DEPOT POSTAL 99 L'adresse ci-dessous doit- elle figurer sur le titre	et imprimé doit être établi à la MACHINE A ECRIRE (en noir) J au stylographe à BILLE. Je case vertes sont à templir en caractères majuscules par le DEMANDEUR	e établi à la MACHI BILLE. Implir en caractères major	et imprimé doit être 1 au stylographe à l 1 cases vertes sont à ret
·	REQUÊTE				FA Nº 55-1046
		>			

	Dete de dépôt : 3e N · 7e N ·	5a Z.		5 e Z .	Nature du titre principal ADDITIONS ANTERIEURES 4e N°	ADDI 4e N
					CERTIFICAT D'ADDITION	CER
		·				
		#	32)(33)(31)		Priorité conventionnelle :	30
	Claude MENDELSOHN	Jean	Yves CHENARD et	: Jean	antion	
лугтопея	S HALOGENO-VINYLIQUES	CION DE RESINES	A LA STABILISATION DE		Intro (72) Invention de :	(2)
FRANC				Aquitaine COURBEVOIE	Szano con	
Société a	8	_ ≅ `~	ELF AQUITAINE	NATIONALE	SOCIETE N	
Résidenten	2	7 1 Déposent(s) :	-		A standard State	∭(
<u> </u>	Armand KOHN 5 Avenue Foch 92380 GARCHES	Armand K 5 Avenue 92380 GA	VENTION 1863	78 2 6 78 1 6	DEMANDE DE BREVET D	22
Le nom du ma do 1:11 figurer a dé livré ?	Lette personne ascelle la mandatale ? Oui	L'edresse <u>p.dassour doit.</u> elle figurer sur le titre délivré ? OUI	(08 L 27/00	1 48/3	- - - - - - - - - - - -	T
PARIS E GARD	INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÈTE INDUSTRIEL  26bis, Rue de Léningrad - 75800 PARIS  PAGE DE GARD	INSTITUT NATIONA 26bis_Rue			CLASSIFICATION INTERNATIONALE	ç

K-10-W (+10)



₹,



ment de la stabilisation par adjonction de dérivés de l'étain. L de la chaleur ; elle vise, plus particulièrement, un perfectionn concerne la stabilisation de résines halogéno-vinyliques vis-à-v L'invention, exposée dans la description qui suit,

- à la chaleur et aux chocs, ainsi que plus stables à la lumière p avec des composés de l'étain, rendent les résines plus résistant elle comprend également un procédé de préparation de ces adjuvan invention se rapporte notamment à des adjuvants qui, conjointeme Etant donné l'importance considérable desfésines viny
- ō de ces résines a fait l'objet de nombreux travaux. Il était en liques, surtout celles du chlorure de polyvinyle, la stabilisati exerce sur les polymères halogéno-vinyliques, pour pouvoir effec effet nécessaire d'empêcher les effets nuisibles que le chauffag tuer, avec sécurité, les diverses opérations de formage à chaud
- 5 de ces matières plastiques. La stabilisation par adjonction de différents composés stanniques est bien connue et a donné lieu à une abondante littérature. Les composés qui ont donné beaucoup d l'étain et du soufre ; cependant, comme ils ne permettent pas de satisfaction sont des dérivés organiques contenant à la fois de

20

faire varier le rapport Sn/S, suivant les besoins, on a tendance

- မ 35 liée à l'atome de carbone du groupe carboxylique des, mercaptols, mercaptals, mercaptans aliphatiques ou di-sulfu vets décrivent l'adjonction de substances telles que thio-anhydr: organiques. D'une façon générale, lorsque l'adjuvant renferme une fonction mercaptan, d'après l'art antérieur, l'atome de soufre se par un thio-éther, conformément/au brevet US 3 297 629. D'autres l les remplacer par des mélanges de composés stanniques avec des a avec un composé di-organo stannique ; ces composés sont remplacé trouve toujours dans le reste d'acide, c'est-à-dire dans la chai brevet US 3 063 963 utilise un mercapto acide ou un mercapto alc Ælange de mono- ou d1-organo étain avec un mercapto ester ; le vants organiques, le plus souvent soufrés. Ainsi, a-t-on propo: mombreux systèmes constitués par un mélange d'un ou de plusien bn le brevet allemand i 217 609, le stabilisant est composé d posés de l'étain avec des mercapto ou thio composés. Par exemp
- 40 collque, avec des mercapto alcools et autres, soit à cause de la marquée, comme cela a lieu avec les esters de l'acide thio-gly-Or, les différents systèmes, proposés jusqu'à présent, présentent des inconvénients soit du fait de leur efficacité insuffisante, comme c'est le cas des sulfures ou di-sulfures, ou de l'odeur tro

ō soufrés, très efficaces en application conjointe avec des composés aux températures de travail, que d'autres systèmes stabilisants adjuvants ont un effet plus favorable sur la viscosité de la résine stanniques, et ne dégageant aucune odeur ; de plus, ces nouveaux sible d'avoir, avec un prix de revient suffisamment bas, des esters suggéré jusqu'à présent. Les demandeurs ont trouvé qu'il est postion de certains adjuvants, différents de ceux dont l'emploi a été fermant un halogène, notamment halogéno-vinyliques, par l'applicaque l'en peut obtenir une excellente stabilisation des résines rentendue que les inconvénients sus-indiqués peuvent être supprimés, et La présente invention résulte de la constatation inat-

ಥ au cours du travail, en facilitant le glissement de la résine. connus. Ils permettent également une bonne lubrification du produit

styrène, etc., des copolymères tels qu'acétochlorure de polyvinyle roethylène, polytétrafluoroethylène, polychloro-ether, polydichloroou autre, ou bien des combinaisons ou mélanges divers, par exemple rure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, poly-chloro-trifluol'invention, peuvent être des homopolymères comme par exemple chlochlorures de polyvinyle modifiés par de l'éthylène ou/et du Les résines renfermant un halogène, auxquelles s'applique

80

par la formule générale : reste d'alcool de l'ester. Ces composés peuvent être représentés pris organiques d'alkyle renfermant un groupe mercapto dans le Les nouveaux adjuvants, suivant l'invention, sont des

te de vinyle et similaires.

lène, par de l'acrylonitrile-butadiène-styrène, de l'éthylène-

35 30 cullèrement en  $\mathsf{C}_2$  à  $\mathsf{C}_6$ , cet alkylène pouvant avantageusement porter dans laquelle R est un alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, groupement -R'SH ; R' désigne un alkylène en C2 à C18, plus partiporter un second groupe carboxylique combiné ou non avec un second préférence 6 à 38, et mieux 8 à 18, ce radical pouvant d'ailleurs aryle ou aralkyle, renfermant au moins deux atomes de carbone, de

de la formule ci-dessus, les produits suivant l'invention sont careste d'acide, c'est-à-dire dans la chaîne qui correspondrait au R l'art antérieur, dans lesquels la fonction -SH se trouve dans le Ainsi, contrairement aux différents mercapto-esters de

6

une efficacité remarquable. A cela s'ajoutent les avantages de la au point de supprimer les inconvénients notés plus hautet procure facilité de préparation et de purification de ces corps, ainsi qu grâce à cette différence de position du -SH, l'activité de l'este vis-à-vis des stabilisants stanniques soit profondément modifiée, de l'alcool, c'est-à-dire sur la chaîne R:. Il est surprenant que ractérisés en ce qu'ils portent leur groupe mercapto dans le rest

õ phátique, les esters préférés dérivent des acides gras, notamment tion, puisse pratiquement appartenir à tout mono- ou di-acide ali tels acides ; ainsi d'excellents stabilisants sont obtenus par ad caprylique, pélargonique, caprique, undécanoIque, laurique, myris tique, palmitique, stéarique, isostéariques, ou d'un mélange de Bien que le radical R, dans les esters suivant l'inven

15 jonction d'un mélange des esters palmitique et stéarique d'un alk que, benzylique, phényl-acétique, phényl-propionique, etc. nent également des esters d'acides aryliques, par exemple benzo!lène-mercaptan à un stabilisant stannique de type connu. Convien-

20 peut être un mono- ou di-ester d'un di-acide carboxylique ; convi nent par exemple les esters des acides succinique, adipique, di-o Ne, phtalique, etc. Comme mentionné plus haut, l'ester, suivant l'invention

teurs d'un groupe thiol, par exemple ercapto alcool, peut dériver de différents mono- ou poly-alco Le reste d'alcool qui, selon l'invention, est un reste

HO-CH,CH,SH. но\_сн2сн2сн2зн

HO-CH<sub>2</sub>CH\_CH<sub>2</sub>SH

မ

35 dont le groupe -R'SH est respectivement de mercapto-éthyle et ceux de thio-glycéryle, c'est-à-dire esters raisons économiques, conviennent particulièrement bien les esters ces exemples n'étant nullement limitatifs. Pratiquement, pour des HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SH

-cH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH

9 -cH2cH\_cH2sH

Plus la masse moléculaire de l'ester est élevée et plus

la tension de vapeur de ce composé est faible, ce qui diminue tout

nécessaire de ces derniers, ce qui constitue une économie apprécomposés de l'étain seuls. d'étain à mettre en oeuvre par rapport à la stabilisation avec des clable ; cette économie peut aller de 20 jusqu'à 95% de la quantité posés stanniques permet de réduire très sensiblement la quantité L'adjonction des esters, suivant l'invention, aux com-

8 ö renferment ce dernier, ou avec leurs mélanges, ces deux effets ensemble | certains d'entre eux sont surtout effition des résines pendant le chauffage ; ils permettent également de la viscosité de contrecarrer l'augmentation/que provoque l'adjonction de stabicosité. Il est remarquable que ces résultats puissent être obtenus caces pour réduire la coloration et d'autres pour régler la vissants connus à l'étain ne sont pas capables en général de produire ment. C'est un avantage important, d'autant plus que les stabiliavec des sels d'étain ne contenant pas de soufre qu'avec ceux qui aussi bien avec des dérivés mono- ou di-organiques de l'étain, lisants à l'étain ; ces deux effets peuvent être obtenus simultané-Les nouveaux adjuvants permettent de réduire la colora-

/du poids de la résine, et surtout entre 0,5 et 2%. peut varier entre de larges limites, en particulier de 0,1 après la polymérisation, mais avant le séchage du polymère, en au moment de la mise en oeuvre de celui-ci ; leur propor-Les nouveaux adjuvents peuvent être incorporés à la ré-

présence d'un acide, au sein d'un hydrocarbure servant de solvant. țion directe d'un acide aliphatique sur un mercapto-alcanol, en L'invention est illustrée non limitativement par les Les nouveaux adjuvants peuvent être préparés par l'ac-

30 exemples qui suivent.

Synthèse du stéarate de mercapto-éthyle CH3(CH2)16CO2CH2CH2SH Dans un ballon de i l, muni d'un dispositif d'agitation,

35 c'est-à-dire 1 mole, d'acide stéarique, 86 g, soit 1,1 mole de d'un bon reflux, sans dépasser 100° dans le liquide. mercapto-2-éthanol, 0,8 g d'acide p-toluène sulfonique et 200 mi d'un séparateur DEANSTARK et d'un réfrigérant, on introduit 284 g, de benzène. Le tout est chauffé sous azote jusqu'à établissement

tuer l'estérification de l'acide stéarique. 200 ml de benzène sont On continue à chauffer sous reflux, pendant environ 6 h, pour/effec-

6

d'ester brut de stéarate de mercapto-éthyle ; ce dernier titre Le benzène est évaporé sous pression réduite, ce qui laisse 330g ci est lavé deux fois avec 100 ml d'eau, chaque fois. alors ajoutés au milieu réactionnel ; après refroidissement, celu

9,2% SH contre 9,6 théoriques.

Synthèse\_du myristate de\_thio-3-qlycéryle CH3(CH2)12CO2CH2CHCH2-s

10 soit 1 mole, d'acide myristique auquel on ajoute 216 g, c'est-à-c ml de benzène. 2 moles, de thio-glycérol, 2 g d'acide p-toluène sulfonique et 50 Le mode opératoire de l'exemple i est appliqué à 228 g,

15 Après l'évaporation du benzène sous pression, on recueille 322 g d'un ester de myristate de thio-3 glycéryle brut, titrant 8,4% SF contre 10,4% théoriques. Le milieu réactionnel est alors lavé trois fois avec 500 ml d'eau l'estérification est arrêtée dès qu'une mole d'eau a été récupéré

20 vinyle, stabilisé avec l'adjuvant suivant l'invention, sont soumi des essais de coloration au chauffage. Pour cela, on malaxe à sur un mélangeur à rouleaux, une composition comprenant : 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sou Dans ces exemples, des échantillons de chlorure de poly la dénomination commerciale LACQVYL SO71S de coefficient de viscosité Km56

0,5 parties de cire "E" qui constitue le lubrifiant exter x partie de stabilisant dont les nature et quantités so indiquées dans chacun des exemples.

30 stabilisant classique, connu pour être efficace, le bis(iso-octyl mercapto-acétate) de di-n.octyl-étain. Les résultats obtenus sont comparés à ceux que l'on obtient avec

n.C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> \ sn \ scH<sub>2</sub>-coc<sub>8</sub>H<sub>17</sub>
n.C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> \ SCH<sub>2</sub>-coc<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

35

ment de la coloration et celui qui correspond au brunissement de note le temps en minutes au bout duquel s'est produit le commence La coloration de la résine est observée dans chaque cas et l'on

8 Dans chacun des exemples de ce groupe, on donne un tableau des

résultats, dans lequel sont indiquées les proportions pourcent en poids de stabilisant et d'adjuvant par rapport au chlorure de poly-vinyle ; deux autres colonnes indiquent les temps de coloration sus-mentionnés.

### EXEMPLE 3

Les essais sont effectués d'une part avec le stabilisant classique, dont la formule est donnée ci-dessus, en différentes proportions et, d'autre part, avec ce même stabilisant additionné de stéarate de mercapto-éthyle décrit dans l'exemple 1.

10 Les résultats suivants sont constatés.

ö

	:	TOTOL	Coloration
	æ	Commen-	Brunis-
		cement	sement
Stabilisant stannique seul	0,07	2	<b>5</b> 1
	. 0,25	4.	91
	0,35	71	12'
	0,70		251
Même stabilisant	0,07 }	<u>.</u>	2
+ stéarate de mercapto-éthyle	 ⊗ >		4
20 On voit que l'adjonction de 1% de stéarate au chlorure de poly-	stéarate	au chlorur	e de poly-
vinyle permet de réduire la coloration à 180° en présence de 0,07%	tion à 1	80° en prés	ence de 0,07%
me seulement de stabilisant classique aussi bien que si on avait em-	aussi b	ien que si	on avait em-
1 0,25% de ce dernier seul. Il en résulte par conséquent une	. en résu	lte par con	séquent une
de de de 72% de stabilisant stannique cher, alors que le stéara-	nnique c	her, alors	que le stéara-
mercapto-éthyle est un corps très peu coûteux. Cette économie	très pe	u coûteux.	Cette économie
reaction ore plus grande par rapport aux cas industriels, où l'on	. aux :cas	industriel	s, où l'on
illise 1% ou même plus de stabilisant stannique.	sant sta	nnique.	

#### EXEMPLE 4

Le stabilisant classiquéessayé ici est un polymère de 30 condensation des acides butyl-stannoïque et butyl-thiostanoïque, gouvant être représenté par la formule

(BuSnO<sub>1,5</sub>)<sub>m</sub>.(BuSnS<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>

+ stéarate de mercapto-éthanol	Même stabilisant	# # # #	35 Stabilisant à l'étain seul			
1,00	0.1	0,02	0,1		×	•
ā	<u>.</u>	4.	81	cement	Commen-	Colo
	<u>ي</u> -	61	121	sement	Brun1s-	Coloration

		Coloration	ation
	%	Commen-	Brun1s- sement
Même stabilisant	0,02	7.	<u>.</u>
+ même stéarate	 8		Ñ
Stéarate seul	1,2	1,2 immédiat	ယ္
Ces résultats montrent l'effet très marqué du stéarate de mercap	s marqu	ué du stéarate	e de mercap <sup>,</sup>
éthyle dans le sens du retardement de la coloration. Ainsi, avec	de la	coloration. /	Ainsi, avec
de stéarate, il suffit d'utiliser 0,02% de stabilisant stannique	0,02%	de stabilisant	t stannique
pour avoir une tenue aussi bonne qu'avec 0,1% de ce dernier ; il	lu avec	0,1% de ce de	ernier ; il
a donc un gain de 80% d'étain par l'utilisation du stéarate suiv.	1'ut11	isation du st	éarate suiva
l'invention.			

La dernière ligne horizontale du tableau montre que l'effet de l'effet de l'effet de l'er/doit être dû à un phénomène de synergie inattendue, puisque : 15 stéarate de mercapto-éthyle seul n'exerce aucune action retardatrice sur la coloration du chlorure de polyvinyle, à chaud.

EXEMPLE 5

Le stabilisant classique essayé est l'acide butylstanno que BuSnO<sub>2</sub>H et le stéarate ajouté est le même que dans les exemp 20 précédents.

Ġ						
	stéarate		PO2H	-	٠.	
	Ò					
). )						
1						
7						
71 0 + 2 7 7 7 7	•, ⊗ >	0,05 }	0,05		ж	
nion do lineido hutul etannotorio com di pioce n	Ņ	<u>.</u>	1mméd1at	cement	Commen-	
-		•			•	
, - oc +		J P	<del>ا</del> ه	sement	Brunis-	

possible d'obtenir une stabilisation aussi bonne que celle que procure l'adjonction du stéarate. A noter que ce dernier résulta équivaut à celui que donnerait le stabilisant d'isooctyl-mercapte acétate de formule donnée plus haut, à la dose de 0,7%; on réali donc un gain de poids d'étain de plus de 75% par l'adjonction de stéarate.

္မွ

Le même stabilisant stannique qu'à l'exemple 5 est ess: conjointement avec du myristate de thio-3-glycéryle à raison de O,05% du premier et 1% du second. La coloration commence après 5' et le brunissement au bout de 12'; il y a donc une amélioration très marquée du fait de l'adjonction de myristate, puisque l'acic 40 butyl-stannoîque seul donnaît lieu à un commencement immédiat de

coloration et un brunissement après 10°, comme on le voit dans l'exemple 5.

Au point de vue brunissement, le résultat avec le myristate est équivalent à celui du stabilisant stannique seul, de l'exemple 3 au taux de 0,35%.

EVENDING T Y

## EXEMPLES 7 à 9

Ces exemples rendent compte des effets favorables des adjuvants, suivant l'invention, sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatées sont effectuées au moyen de l'appareil Brabender connu, qui est un rhéomètre à couple de rotation. Cet appareil enregistre l'évolution du couple de mala-xage de la résine à une température donnée, en fonction du temps (il est décrit, par exemple, dans Plastiques Modernes et Elastomères.

10

15 Les mesures portent sur la résine de chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S 111 de constante de viscosité K = 67. La résine est additionnée de certains agents dans les proportions suivantes :

Chlorure de polyvinyle 20 CaCO<sub>3</sub>

100 parties en poids

CaCO<sub>3</sub>

tème stabilisant

O,8 " " Indiquées en les proportions indiquées dans les exemples.

Tip bliere à 200°C avec une vitesse de rotation du rotor du malaxeur

minutes, à partir de la troislème minute, sont données sur les des-

30 La fig. 1 est un diagramme Brabender d'un mélange de stabilisants stanniques connus.

ဗ

Fig. 2 est un diagramme similaire, obtenu avec les stabilisants de la fig. 1 additionnés d'un adjuvant suivant l'invention. Fig. 3 est un diagramme Brabender obtenu avec un autre

stabilisant classique seul et additionné d'un adjuvant suivant l'

invention.

Fig. 4/Fäpporte à un troisième stabilisant de type connu.

## EXEMPLE 7

3

6

Le stabilisant de type connu est un mélange d'anhydride de l'acide butyl-thio-stannolque avec du bis(iso-décyl-mercapto-acétate) de di-n.butyl-étain.

Sur le diagramme de la fig.1, on a tracé la courbe i Brabender de chlorure de polyvinyle avec 1,8% de mélange stabilisant sus-indictandis que la courbe 2 correspond à 0,9% du même stabilisant.

Sur la figure 2, les trois courbes correspondent à du chlorure de polyvinyle renfermant les pourcents suivants de ce même stabilisa

5 polyvinyle renfermant les pourcents suivants de ce même stabiliclassique avec, en plus, du stéarate de mercapto-éthyle.

Stabilisant

Stéarate

)			
•	_		9
•	•	-	000000
	UI	4	(
•			
:			٠
	0,45	0,9	(),
•	N	N	•

ō

On peut voir que les courbes de mélange contenant du stéarate, c'est-à-dire les courbes 3 à 5, présentent un palier systématique ment plus bas - de 15% environ - que les courbes 1 et 2 correspoi dant au stabilisant classique seul. Cela signifie que la puissant nécessaire au travail de la résine est plus faible, lorsque celle de la cetter de la cette de

15 nécessaire au travail de la résine est plus faible, lorsque celle ci contient un ester suivant l'invention ; l'avantage en est évident, la cadence de production peut être augmentée.

Un autre résultat est qu'à teneur en étain égale, les systèmes

contenant du stéarate (courbes 3 et 4) sont bien meilleurs en ce 20 qui concerne la forme et la longueur du plateau des courbes enregistrées. Ainsi, la courbe 4 présente un palier aussi long que la courbe 1, ce qui veut dire que le système contenant 0,9% de stabilité ant stannique et 2% de stéarate (courbe 4) est aussi bon que palier qui contient 1,8% du même stabilisant stannique seul (courier la veut dire que la système contenant 0,9% de stabilité d'étain utilisée.

De même, la courbe 5 est bien meilleure que la courbe 2, ce qui

veut dire que 0,45% de stabilisant stannique avec 2% de stéarate donne des résultats meilleurs que 0,9% de stabilisant stannique

On peut constater d'autre part que les courbes 3 et 5 sont équiv. lentes, ce qui veut dire que 0,9% de stabilisant avec 1% de stéa: te (courbe 3) peuvent être/remplacés par 0,45% de stabilisant stal nique plus 2% de stéarate (courbe 5); donc au prix d'une augmen 15 tion de la teneur en stéarate, on peut encore économiser de l'ét. D'ailleurs, ces courbes 3 et 5 ne sont pas très différentes de l'courbe 1 à 1,8% de stabilisant stannique, qui sert de comparaison dans la présente étude.

Il est en outre à noter que les temps de gélification 40 des mélanges selon l'invention sont semblabl s ou plus courts qu

ceux des compositions contenant seulement du stabilisant stannique

#### EXEMPLE 8

paraison dans les essais illustrés par la figure 3, est le bis(isode ce dérivé du butyl-étain, tandis que la courbe 7 est relative octyl-mercapto-acétate) de di-n.butyl-étain. La courbe 6 correspond à du chlorure de polyvinyle renfermant 2,2% Le stabilisant de type connu, servant de terme de com-

à un essai similaire, mais avec 1,1% seulement de ce stabilisant

et 1% de stéarate de mercapto-éthyle. remarquera d'ailleurs que la courbe 7, suivant l'invention, est ce qui signifie qu'un gain de 50% sur la quantité de l'étain uti-On constate que les deux courbes sont pratiquement équivalentes, lisé peut être réalisé grâce à l'adjonction de 1% de stéarate. On

ō

ij plus régulière, ce qui signifie pratiquement que lé mélange se fait

### EXEMPLE 9

un polymère de condensation des acides butyl-stannoques et butyldécrit plus haut, additionné de stabilisant connu, constitué par thio-stannoqques. Ici les mesures portent sur le chlorure de polyvinyle

엉

(BuSnO<sub>1,5</sub>)m.(BuSnS<sub>1,5</sub>)n

de stabilisant stannique, on peut obtenir des résultats bien meilest la meilleure de toutes, ce qui veut dire qu'avec environ moitlé leurs si l'on ajoute suffisamment de stéarate. stannique et 2% de stéarate. On voit que c'est cette dernière qui capto-éthyle ; la courbe 10 correspond à 0,19% de stabilisant la figure 4, la courbe 8 de Brabender correspond au chlorure lyvinyle renfermant 0,37% de stabilisant ci-dessus, seul. La stabilisant stannique connu, on a ajouté 1% de stéarate de e 9 est celle de la même résine à laquelle en plus des 0,37%

30

stabilisant stannique, à la place du stéarate correspondant. effectuées avec du palmitate de mercapto-éthyle comme adjuvant du voisinss de ces dernières. Ainsi, avec 1% de palmitate de mercaptocourbes 3 à 5 de la figure 2 et étaient quantitativement très Les courbes Brabender présentalent alors la même forme que les Des mesures, analogues à celles de l'exemple 7, ont été

6

1,4 m.kg à 20 minutes.

éthyle et O,9% de stabilisant stannique, on trouve un couple de

myristate de mercapto-éthyle, les diagrammes Brabender ont encc la même forme ; à 20 minutes on trouve un couple de 1,35 m.kg. Le palmitate de l'exemple 10 étant remplacé par du



- 1. Perfectionnement à la stabilisation à la chaleur, aux chocs et du meste d'alcool de cet ester. dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone à la lumière de résines renfermant un halogène, par adjonction risé en ce que cet adjuvant est un ester d'acide organique, de composés stanniques, qui consiste à incorporer en outre à la résine un adjuvant organique à fonction mercaptan, caracté-
- 2. Perfectionnement suivant la revendication 1, qui consiste à dans le reste d'alcool, à la résine stabilisée avec un ou plude cet adjuvant est de 0,1 à 5%, et de préférence 0,5 à 2% en sieurs composés de l'étain, caractérisé en ce que la proportion poids de la résine. incorporer l'adjuvant d'ester, renfermant une fonction mercaptai
- 3. Perfectionnement suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'adjuvant, qui peut être formé par plusieurs esters, est étain, ou séparément. ajouté à la résine simultanément avec le ou les composés de l'
- Adjuvant de stabilisation, pour la réalisation du perfectionnement suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce हिंकि R' est un alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> pouvant porter un ou plusieurs qu'il est du type RCOO-R'SH où R est un alkyle ou alkényle renfernant au moins 2 atomes de carbone et de préférence 8 à 180, u bien un aryle ou aralkyle, ce R pouvant porter un second oupe carboxyllque ou un second groupement -COOR'SH, tandis

RCOD- est un reste d'acide gras, en particulier caprylique, pémitique ou stéarique. largonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, pal-Adjuvant sulvant la revendication 4, caractérisé en ce que

- 6. Adjuvant suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le groupement RCOO- appartient à un discide aliphatique, en pararomatique, notamment phtali:ue. ticulier succinique, adipique ou di-oléique, ou à un discide
- 7. Adjuvant suivant une des revendications 4 à 6, caractérisé en mercapto-1 hydroxy-2 propanol-3, ou mercapto-1 butanol-4. en particulier de \* mercapto-1 éthanol-2, mercapto-1 propanol-3 ce que le groupe -R'SH dérive d'un mercapto-alkanol en C2 à C61

Application d'un adjuvant, suivant une des revendications 4 à 7, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou d'un chi rure de polyvinyle modifié, caractérisée en ce qu'elle est réalisée conformément à une des revendications 1 à 3.

13 feuillets

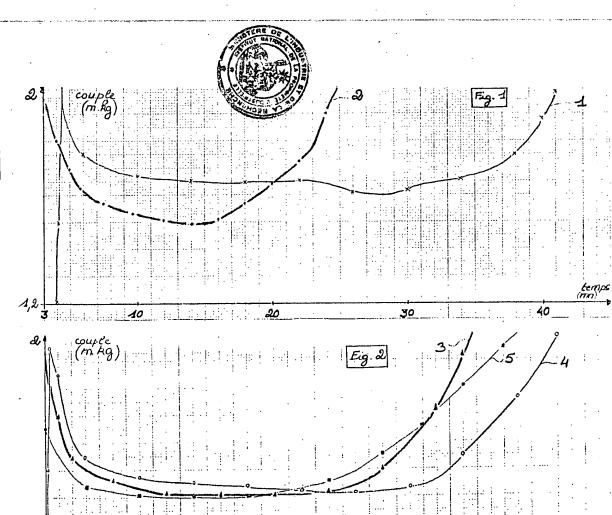
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODI Par procuration de la

CABINET DE BREVETS D'INVENTION 5 Avenue Foch - 92-GARCHES Armand KOHN





- ce qu'il st un mono-mercaptan.
  - 8. Adjuvant suivant une des r vendicati ns 4 à 7, caractérisé en
- Application d'un adjuvant, suivant une des revendications 4 à 8, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou d'un chloréalisée conformément à une des revendications 1 à 3. rure d polyvinyle modifié, caractérisé en ce qu'elle est



Par procuration

CABINET DE BREVETS D'INVENTION Armand KOHN 5. Avenue Foch - 92 - CARCHES

PL.II-2

CABINET DE BRÉVETS D'INVENTION Armand KOHN 5. Avenue Foch - 92-GARCHEŞ

Par procuration